

Desafio 02 de Cinética Química

[4.12.0 - CINÉTICA QUÍMICA\(CQ\)](#)

Victor Puntel Rui

Gustavo Alves Beneti

Introdução:

A cinética química é uma área de estudo com foco nas reações químicas, onde diferentes moléculas, inseridas em um ambiente, interagem entre si, resultando em novos compostos. Por se tratar de algo que ocorre normalmente na natureza, torna-se interessante o seu estudo. Dentro deste escopo, temos leis que descrevem este fenômeno e nos fornecem valiosas informações sobre o sistema observado, possibilitando assim compreendê-lo melhor e até mesmo interferir em cima destes.

A computação vem como um forte aliado neste ramo, abrindo portas para realizar ensaios *in silico* e estudar de forma ainda mais profunda a cinética química. Com isso, nos foi proposta a criação de um código em *python* capaz de descrever de forma verosímil estas reações, de forma que este obedeça as leis da cinética química, tornando assim a simulação mais alinhada com os fenômenos observados na realidade.

No presente artigo, foi feita uma descrição de leis como as de velocidade de reação, velocidade das partículas, a energia de ativação e dentre outras condições que são importantes de serem consideradas quanto tratamos de mimetizar a cinética química da reação de **Na e Cl** *in silico*. Também abordaremos os resultados que adquirimos com nosso código.

Metodologia:

Para a execução do projeto, usamos a linguagem de *python* e um computador HPC (High Performance Computing) para rodar a simulação devido ao alto número de operações.

Quando tratamos de uma simulação computacional que tem como fim se aproximar de um fenômeno real, é de extrema importância levarmos em consideração as leis que regem este sistema, para que seja bem consolidado. Dito isso, temos as seguintes definições físicas que fundamentam nosso trabalho para a reação de Na e Cl:

Condições iniciais do sistema:

As condições iniciais do sistema são importantes para a padronização do experimento e, ainda mais importante, tem influência sobre todo o restante da dinâmica das partículas ao decorrer da simulação. Ao alterar as condições iniciais de um sistema, altera-se também o fluxo ao longo do tempo. Define-se aqui, quantas partículas serão geradas, qual a velocidade inicial delas, seu raio e sua massa.

Como base para a definição da massa, utilizamos a massa atômica dos elementos na tabela periódica, sendo: **Na = 22** e **Cl = 35**.

As propriedades de raio, velocidade e quantidade das partículas foram definidas de forma mais arbitrária e empírica, com base nas que melhor eram simuladas. Os valores escolhidos foram:

- Quantidade inicial de partículas = 1.500
- Velocidade inicial = distribuição uniforme de -60 até 60

- Raio = 5

Detalhe: Tais valores não contém unidade de medida por conta de serem definições do python.

```
#atomos
atomos = {
    "Na": {"massa": 22, "raio": 5, "color": (255, 0, 0)}, #approximations
    "Cl": {"massa": 35, "raio": 5, "color": (0, 255, 0)},
}
```

```
massa = attributes["massa"]
raio = attributes["raio"]
vel_x = random.uniform(-60, 60) #velocidade inicial não especificada
vel_y = random.uniform(-60, 60)
```

Mecanismo de reação:

O mecanismo de ação é uma definição de como que as reações químicas ocorrem em nível molecular. Como uma reação de $A + A$ resulta em B ? O que ocorre com os elementos nas etapas intermediárias? Na natureza, a reação do $NaCl$ é definida por algumas etapas intermediárias. Temos o seguinte mecanismo de reação:

Equação química geral: $2Na + Cl_2 = 2NaCl$.

1. Dissociação das moléculas Cl_2 para $2Cl$.
2. Ambos os átomos de Na perdem um e^- cada, formando $2Na^+ + e^-$
3. Os e^- formados neutralizam os íons de Cl , resultando em Cl^-
4. Combinação de $2Na^+ + 2Cl^- = 2NaCl$

Para os fins do projeto, pode-se simplificar a reação simulada de $NaCl$ para: $A + B = AB$.

Lei de velocidade das partículas

• Maxwell-Boltzmann

Como explicado anteriormente no relatório do desafio 01, a definição das leis de velocidade das partículas se dá pela distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann. Esta lei se fundamenta no fato de que, dado um sistema em que as partículas se movem livremente e se colidem, ao decorrer do tempo, a distribuição de velocidades presentes neste sistema atinge um padrão de distribuição. Este padrão, quando semelhante a distribuição em sistemas reais, é um forte indicador de que nossa simulação está caminhando no caminho correto. O resultado que conseguimos pode ser visto na *figura 1*

• Velocidades definidas

Após a definição das condições iniciais do sistema, vimos que as partículas foram geradas em um intervalo de -60 até 60 de velocidade, sendo o sinal negativo referente a direção do deslocamento. Como é de se esperar, as velocidades não se mantêm iguais durante todo o percurso da simulação, visto que ocorrem colisões e reações. Entretanto, o momento do sistema em si, é conservado, visto que a energia não pode sumir de nosso sistema.

As [equações 2](#) e [3](#) são responsáveis por descrever estas colisões em forma vetorial.

Equação 1:

$$v'_1 = v_1 - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \frac{\langle v_1 - v_2, x_1 - x_2 \rangle}{||x_1 - x_2||^2} \langle x_1 - x_2 \rangle$$

Equação 2:

$$v'_2 = v_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{\langle v_2 - v_1, x_2 - x_1 \rangle}{||x_2 - x_1||^2} \langle x_2 - x_1 \rangle$$

Energia de ativação

As reações na natureza precisam de uma energia para ocorrerem. A energia tem diferentes formas de se manifestar, porém, nosso foco será direcionado apenas para duas delas: *cinética* e a *potencial elétrica*, visto que são as mais plausíveis de serem implementadas no projeto em questão.

A energia de ativação voltada para a energia cinética, pode ser pensada de forma que, quanto maior a velocidade de nossas partículas, maior a energia cinética destas e, portanto, mais energia para quando se chocarem, ocorrer uma reação.

Outra energia que pode ser levada em conta é a de potencial elétrica. Vamos relembrar do mecanismo de reação do *NaCl*. A reação destes ocorre somente quando há o encontro do cátion de *Na* e do ânion de *Cl*. A energia necessária não é cinética e sim uma energia de potencial elétrica.

No algoritmo construído, não definimos uma energia de ativação que vai ser responsável por determinar se a reação irá ocorrer ou não. Ao invés disso, definimos uma chance de 60% para tal.

Podemos pensar nesta chance como a probabilidade de o átomo de Na ou o átomo de Cl estarem ou não ionizados. Como ambos os elementos precisam ser íons para ocorrer o NaCl, o método de probabilidade é uma boa simplificação.

Lei de velocidade da reação

A lei de velocidade de reação, como o nome sugere, é responsável por definir como a velocidade da reação se comporta e, como varia de acordo com as concentrações dos reagentes.

Em uma reação simples como a nossa, onde há somente o reagente [A] e [B], a lei é definida por:

$$v(t) = k[A]^{m_1} [B]^{m_2}$$

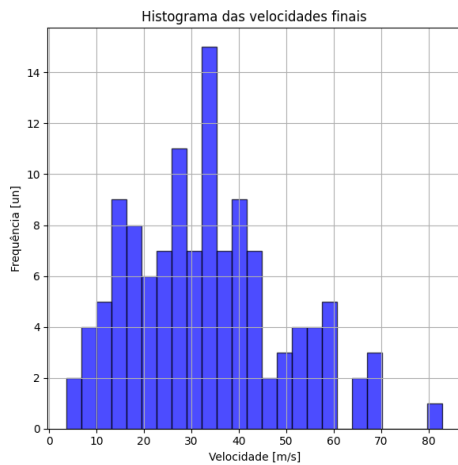
Onde cada um dos termos:

- $v(t) = \frac{\partial A}{\partial t}$ → velocidade da reação.
- $[A]$ e $[B]$ → concentração do reagente A e B.
- k → constante de velocidade.
- m → ordem da reação - *é aqui onde se determina como a concentração de cada reagente afeta a velocidade da reação*

Na seção de resultados é possível ver o plot dos gráfico de concentração e a derivada que descreve a lei de velocidades do *NaCl*, na *figura 2*

Resultados:

Figura 1: Histograma das velocidades finais.



histograma de velocidades finais da simulação com 1.500 partículas

Pode-se ver na figura 1 que a distribuição das velocidades das partículas, no final da simulação, obedece uma curva semelhante com a distribuição de Maxwell-Boltzmann citada anteriormente. Tal semelhança mostra que a simulação obedece os fenômenos observados no experimental.

figura 2: a) Derivada de concentração de Cl. b) Concentração x tempo

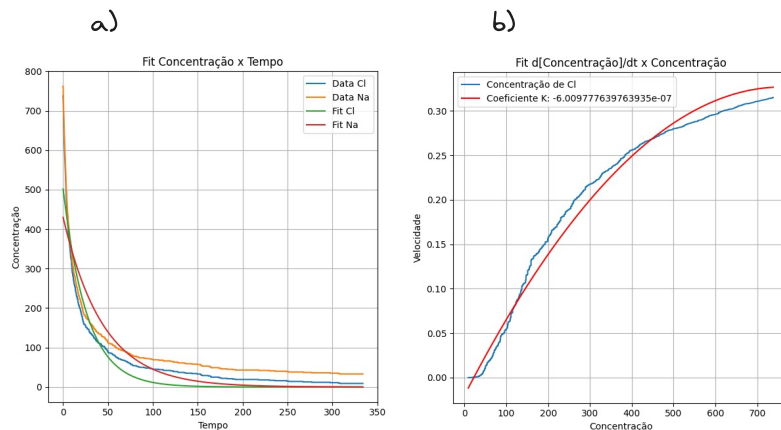
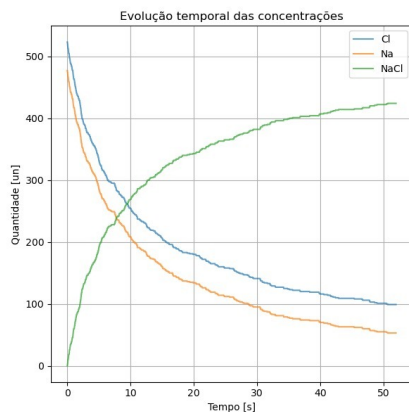


gráfico a) Concentração dos reagentes com o passar do tempo

Com o decorrer do tempo, nota-se no *gráfico a*, uma queda da concentração dos reagentes de Na e Cl , o que é esperado visto que estes estão reagindo para formar o $NaCl$.

No *gráfico b* temos resultados bem interessantes. Por conta da concentração de ambos os reagentes serem bem parecidos, a reação que se tratava de $k[A]^{m1}[B]^{m2}$, mostrou um comportamento semelhante com o que na realidade seria de $k[A]^2$, justamente por conta das concentrações de $[A]$ e $[B]$ serem próximas, justificando assim o fit não ser linear. Portanto, vemos com o plot que o K varia

figura 3: Evolução temporal das concentrações



Evolução ao longo do tempo da mudança das concentrações dos reagentes Na e Cl, formando NaCl

As concentrações de *Na* e *Cl* diminuem a medida que o *NaCl* se torna mais presente, indicando que a reação está ocorrendo corretamente e de fato há a formação do *NaCl*

Conclusão:

Com base nos resultados adquiridos no experimento *in silico* realizado com o objetivo de simular uma reação de Cloreto de Sódio, vemos que a reação ocorreu com sucesso e as concentrações obedecem o padrão esperado. Conforme os reagentes diminuem suas concentrações, o produto é formado gradualmente..

Com as análises gráficas realizadas, foi possível ver também o comportamento das distribuições das velocidades das partículas e as leis de velocidade de reação, que em nosso caso foi definida por $v(t) = k[A]^{m_1} [B]^{m_2}$ mas no final, por conta de suas concentrações semelhantes apresentou um comportamento de $k[A]^2$.

Referências

1. Wikipédia - English - Elastic Collision:
https://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_collision#Two-dimensional_collision_with_two_moving_objects
2. Donald A. McQuarrie; John D. Simon (1997). Physical Chemistry - *A molecular approach*
3. Pauline J. Ollitrault, Alexander Miessen, and Ivano Tavernelli (2021). Molecular quantum dynamics.
4. [Libre Texts Chemistry - 14.4: The Change of Concentration with Time (Integrated Rate Laws)](# 14.4: The Change of Concentration with Time (Integrated Rate Laws))
5. [Libre Texts Chemistry - 14.2: Reaction Rates](#)
6. [Libre Texts Chemistry - 2.5: Reaction Rate](#) - Outra abordagem de explicação.

Disponibilidade do Código:

Nosso github para mais detalhes: [GITHUB](#)

Quanto maior a versão do código, mais atualizado. Nome do arquivo estará como: *ver (número da versão)*